



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-307133

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

H01J 29/89  
G02B 5/22  
H01J 9/20  
H01J 11/02  
H01J 17/16  
H01J 29/88

(21)Application number : 06-316329

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 20.12.1994

(72)Inventor : OISHI TOMOJI  
MAEKAWA SACHIKO  
ISHIKAWA TAKAO  
TAKAHASHI KEN  
NISHIZAWA SHOKO

(30)Priority

Priority number : 06 48729 Priority date : 18.03.1994 Priority country : JP

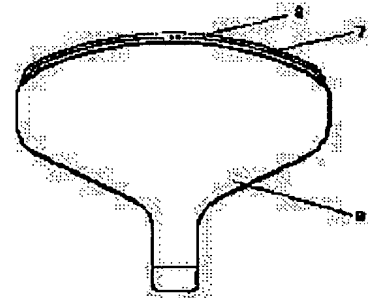
(54) DISPLAY DEVICE, MATERIAL FOR WAVELENGTH SELECTIVE/-ABSORBING FILM USED THEREFOR, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a display device of high color purity and high contrast.

CONSTITUTION: A wavelength selective/absorbing film 7 made of an inorganic polymer, to which an organic pigment having absorption at a light wavelength of 400-600nm is chemically bonded, is formed on a face plate surface of a display device (a cathode-ray tube 9).

Consequently, it is possible to enhance durability, eliminate ooze of the organic pigment, and introduce the organic pigment at high concentration since the organic pigment is chemically bonded to an inorganic skeleton.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-307133

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 29/89				
G 0 2 B 5/22				
H 0 1 J 9/20	A			
11/02	B			
17/16				

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-316329	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成6年(1994)12月20日	(72) 発明者	大石 知司 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-48729	(72) 発明者	前川 幸子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(32) 優先日	平6(1994)3月18日	(72) 発明者	石川 敬郎 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 高橋 明夫 (外1名) 最終頁に続く

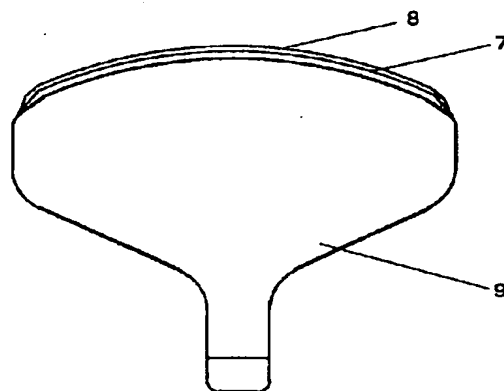
(54) 【発明の名称】 表示装置とそれに用いる波長選択吸収膜用材料およびその製法

(57) 【要約】

【構成】 光の波長400～600nmに吸収を有する有機色素を化学結合した無機ポリマーからなる波長選択吸収膜7を表示装置(ブラウン管9)のフェースプレート面上に形成した表示装置にある。

【効果】 有機色素が無機骨格に化学結合しているため耐久性に優れ、有機色素の滲み出しがなく、しかも有機色素を高濃度に導入することができるので、色純度がよく高コントラストな表示装置を得ることができる。

図 3



7…有機色素含有帯電防止膜 8…SiO<sub>2</sub>膜

9…ブラウン管

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表示装置のフェースプレート面上に、無機骨格中に光の波長 400～600nm に吸収を有する有機色素が化学的に結合された透明な波長選択吸収膜が形成されていることを特徴とする表示装置。

【請求項 2】 表示装置のフェースプレート面上に、無機骨格中にスルホンアミド結合を有する有機色素が化学的に結合された透明な波長選択吸収膜が形成されていることを特徴とする表示装置。

【請求項 3】 前記スルホンアミド結合を有する有機色素がキサンテン系発色団を含む有機色素である請求項 2 に記載の表示装置。

【請求項 4】 前記波長選択吸収膜中の有機色素の濃度が 1wt% 以上である請求項 1, 2 または 3 に記載の表 \*

\* 示装置。

【請求項 5】 前記スルホンアミド結合を有する有機色素が光の波長 530nm～580nm に吸収を有する請求項 2 または 3 に記載の表示装置。

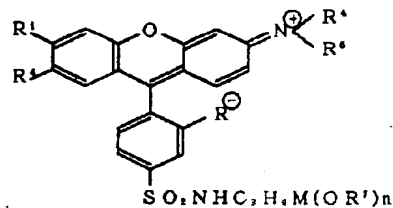
【請求項 6】 前記波長選択吸収膜が導電性微粒子を含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の表示装置。

【請求項 7】 前記波長選択吸収膜が導電性微粒子を含有する膜を介して形成されている請求項 1～5 のいずれかに記載の表示装置。

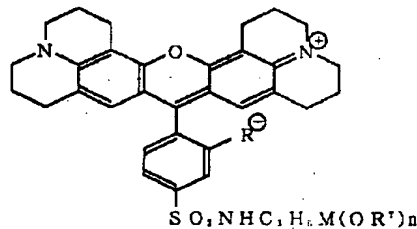
【請求項 8】 前記波長選択吸収膜が、それより低屈折率の無機酸化物を主成分とする膜が上層に積層されている請求項 1～7 のいずれかに記載の表示装置。

【請求項 9】 一般式〔1〕または〔2〕

【化 1】



...〔1〕



...〔2〕

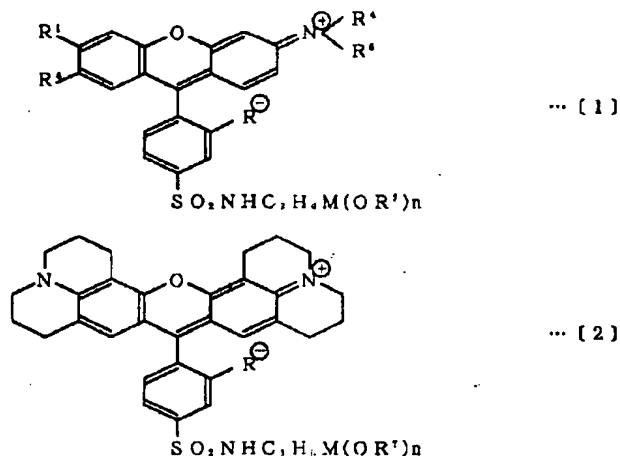
(但し、R<sup>1</sup>はH, CH<sub>3</sub>, N<<sup>R<sup>2</sup></sup><sub>R<sup>1</sup></sub>, R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>はH, 低級アルキル基,

アリール基を示し互いに異なってもよい。R<sup>6</sup>はH, NHCH<sub>3</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N(CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を、RはSO<sub>3</sub>, COO, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>・Cl、R<sup>7</sup>は低級アルキル基を示し、Mは金属元素を示しnは1～5の整数を示す。)で表される金属アルコキシドのゾル溶液からなることを特徴とする表示装置の波長選択吸収膜用材料。

【請求項 10】 前記金属アルコキシドのゾル溶液が導電性微粒子を含有する請求項 9 に記載の表示装置の波長選択吸収膜用材料。

【請求項 11】 一般式〔1〕または〔2〕

【化 2】



(但し、 $\text{R}^1$ はH,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{N}^+(\text{R}^4)_3$ ,  $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ はH, 低級アルキル基,

アリール基を示し互いに異なってもよい。 $\text{R}^6$ はH,  $\text{NHCH}_3$ ,  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{N}(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2$ を、 $\text{R}$ は $\text{SO}_3$ ,  $\text{COO}$ ,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{R}^7$ は低級アルキル基を示し、 $\text{M}$ は金属元素を示し $n$ は1~5の整数を示す。)で表される金属アルコキシドのゾル溶液を表示装置のフェースプレート表面に塗布し、加熱乾燥する工程を含むことを特徴とする表示装置の製法。

【請求項12】 表示装置のフェースプレートの表面に導電性微粒子を含む膜を介して、前記金属アルコキシドのゾル溶液を塗布し、加熱乾燥する工程を含む請求項11に記載の表示装置の製法。

【請求項13】 前記金属アルコキシドのゾル溶液が導電性微粒子を含む請求項11に記載の表示装置の製法。

【請求項14】 前記金属アルコキシドのゾル溶液を表示装置のフェースプレートの表面に塗布し、加熱乾燥することにより波長選択吸収膜を形成し、次いで前記波長選択吸収膜よりも低屈折率の無機酸化物を主成分とするゾル溶液をその上に塗布し、加熱乾燥する工程を含む請求項11, 12または13に記載の表示装置の製法。

【請求項15】 前記表示装置がブラウン管、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイまたはエレクトロルミネッセンス素子から選ばれた表示装置である請求項11~14のいずれかに記載の表示装置の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表示装置のフェースプレートの前面に波長選択吸収膜を有する表示装置とその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 表示装置としてその代表的なものにブラウン管がある。テレビジョンの高画質化の要求の高まりとともに、波長選択吸収膜(光フィルター)をフェースプレートの前面に形成したブラウン管が作製されるようになってきている。

【0003】 これは、特定波長の外光を選択的にこのフィルターで吸収し、外光の反射を防止するとともに、色純度劣化の原因である蛍光体発光スペクトルのサイドバンドを吸収して、コントラストと色純度の向上を図るものである。通常このフィルターは、ゾルゲル法を用いて作製される有機色素/ガラスゲル複合膜である(特開平1-320742号, 同4-14738号公報)。

【0004】 上記フィルターは、有機色素を含有したゾルゲル反応溶液をスピン塗布、スプレー塗布、浸漬塗布などの手法で表示装置のフェースプレート面に成膜した後、熱処理して形成される。また、上記膜中に酸化スズなどの導電性の微粒子を含有させて帯電防止効果を持たせたものや、前記二つの膜を積層形成し、反射防止効果と帯電防止効果を持たせたものがある(特開平4-218247号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記の従来技術には、次のような問題があった。特定波長を吸収する有機色素には、通常、アゾ染料、アントラキノン染料などの有機色素が使用される。有機色素は、水、アルコールなどの溶媒に極めて良く溶けるため、膜を形成したブラウン管の表面を水やアルコールなどの溶媒を含む布で拭くと有機色素が滲み出して色落ちしてしまうため、光学特性が変化すると云う欠点があった。

【0006】 また、高コントラストを実現するために、膜中の有機色素の濃度を高めたとともに、膜中に含有させる有機色素の量は0.1wt%以下と極く限られたものであった。

【0007】 反射防止効果と帯電防止効果を持たせた有機色素含有膜では、酸化スズなどの導電性の微粒子と有機色素を含有した酸化ケイ素のゾル溶液をブラウン管フェースプレート面上に塗布成膜し、次いで、酸化ケイ素のみのゾル溶液を塗布成膜して積層膜とする。

【0008】 導電性の微粒子を含む膜は高屈折率の膜と

5

なり、また、酸化ケイ素のみの膜は低屈折率の膜となるために、その光の干渉効果を利用してブラウン管表面での反射光を低減することができる。

【0009】導電性の微粒子としては酸化スズなどが使用されるが、この層は帯電防止の効果も持つ。有機色素は、この導電性の微粒子を含む層に含有されコントラスト比の向上に寄与する。この場合、酸化スズなどの導電性の微粒子と有機色素を含有した酸化ケイ素のゾル溶液をブラウン管フェースプレート面上に塗布成膜し、次いで、酸化ケイ素のみのゾル溶液を塗布成膜するが、酸化ケイ素のみのゾル溶液はアルコールや水を主溶媒とするため、下層の有機色素が上層にしみ出してくると云う問題があった。また、上層にしみ出した有機色素が膜の最表面に濃縮されるため、有機色素濃度の高い層が形成され、反射率が逆に高くなると云う欠点もあった。

【0010】さらに、上記従来技術で用いられる有機色素は化学的耐久性、光学的耐久性に問題があり、実用面ではこれらを改良する必要がある。

【0011】本発明の目的は、前記課題を解決し広範囲の光学的特性と高コントラストで高精細な表示が得られる表示装置とその製法を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、従来のものより高コントラストで、かつ、帯電防止効果を持つ表示装置を提供することにある。

【0013】また、本発明の他の目的は、上記表示装置用の波長選択吸収膜（光フィルター）用材料を提供することにある。

6

\*【0014】さらに本発明の他の目的は、明細書の記載内容から明らかとなろう。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【0016】(1) 表示装置のフェースプレート面上に、無機骨格中に光の波長の400～600nmに吸収を有する有機色素が化学的に結合された透明な波長選択吸収膜が形成されていることを特徴とする表示装置。

10 【0017】(2) 前記波長選択吸収膜が無機骨格中にスルホンアミド結合を有する有機色素が化学的に結合されたものである。

【0018】(3) 前記スルホンアミド結合を有する有機色素がキサンテン系発色団を含む有機色素である。

【0019】(4) 前記スルホンアミド結合を有する有機色素が530nm～580nmに吸収を有するものである。

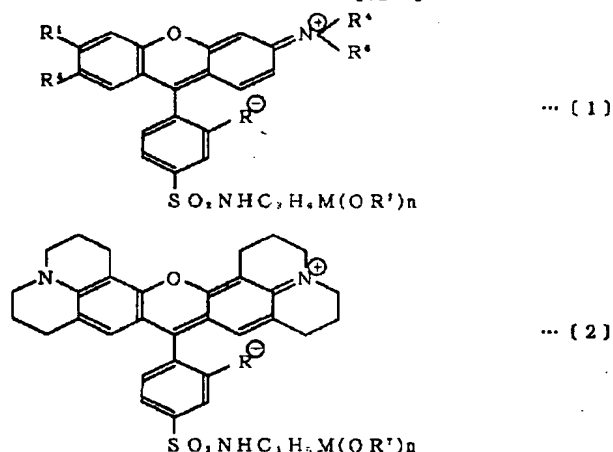
20 【0020】(5) 前記波長選択吸収膜が導電性微粒子を含むか、導電性微粒子を含有する膜を介して形成されている。

【0021】(6) 前記波長選択吸収膜が、それより低屈折率の無機酸化物を主成分とする膜が上層に積層形成されている。

【0022】(7) 波長選択吸収膜は、一般式〔1〕または〔2〕

【0023】

〔化3〕



(但し、 $R^1$ はH,  $CH_3$ ,  $N \leq R^2$ ,  $R^2 \sim R^5$ はH, 低級アルキル基,

【0024】アリール基を示し互いに異なっているいてもよい。 $R^6$ はH,  $NHCH_3$ ,  $NHC_6H_5$ ,  $N(CH_2C_6H_5)_2$ を、 $R$ は $SO_3$ ,  $COO$ ,  $CO_2C_2H_5$ ,  $Cl$ 、 $R^7$ は低級アルキル基を示し、 $M$ は金属元素を示し $n$ は1～5の整数を示す。)で表される金属アルコキシドのゾル溶液を、表示装置のフェースプレート表面に塗布し、加熱乾燥することで得ることができる。特に、530～580

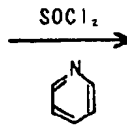
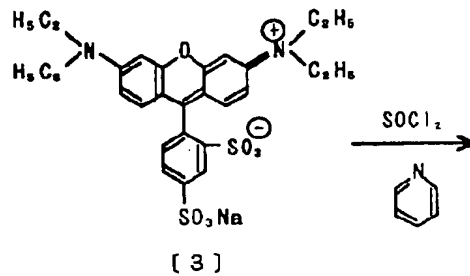
nmに吸収を有する波長選択吸収膜が好ましい。

【0025】本発明の前記金属アルコキシドのゾル溶液は、有機色素の濃度を1%以上含有させることができると云う特長を有するので、高コントラストの表示装置を容易に得ることができる。こうしたガラス/ゲル複合膜は、キサンテン系発色団のスルホンアミド結合を有する新規な金属アルコキシドを合成し、これを表示装置の表

7

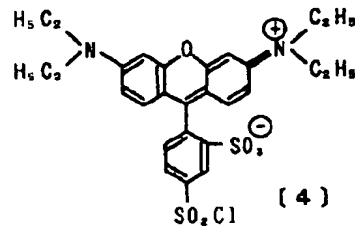
示面（フェースプレート）に適用し、ゾルゲル反応を進行させガラス／ゲル複合膜を形成することによって得ることができるのである。

【0026】本発明に使用される有機色素が結合した金 \*

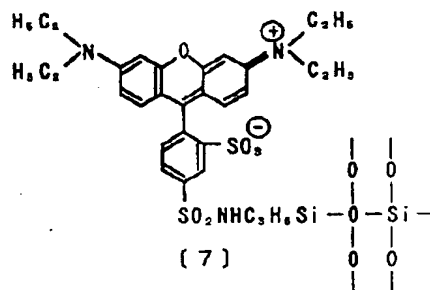
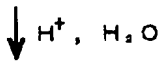
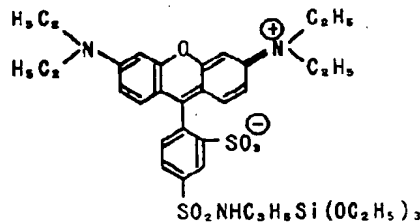


【0027】

【化4】

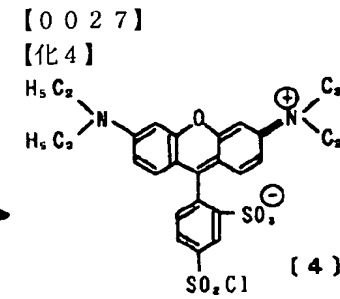


$\xrightarrow[\text{Pyridine}]{\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3}$  [ 5 ]



【0028】まず、有機色素がシリコンアルコキシドと反応し易いように、有機色素の末端基を官能基変換する。有機色素には、スルホーダミンBスルホン酸ナトリウム塩〔3〕を使用した。これをピリジン溶媒中で塩化チオニル（ $\text{SOCl}_2$ ）で処理してスルホーダミンBスルホニクロライド〔4〕とする。これはアミノ基と容易に反応するため、シリコンアルコキシドの一種であるアミノシランカップリング剤〔5〕と反応させると、スルホンアミド基を結合基として持つ有機色素結合シリコンアルコキシド〔6〕が得られる。

\* 属アルコキシドの合成例をシリコンアルコキシドを例に、合成スキームを示して説明する。



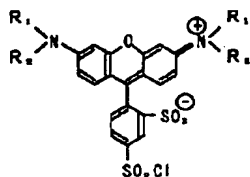
【0029】上記の有機色素結合シリコンアルコキシドを原料として加水分解、縮合反応によりゾルゲル反応を進行させて、有機色素結合無機ポリマー前駆体であるゾル溶液〔7〕を得ることができる。

【0030】この金属アルコキシドゾル溶液を、表示装置、例えば、ブラウン管のフェースプレート面上にスピンコートし、次いで熱処理して無機骨格中に有機色素が直接結合した薄膜を形成することができる。

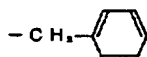
【0031】この薄膜は、有機色素が無機骨格に直接結合しているため、水、アルコールなどにより滲み出すこ

とが無い。

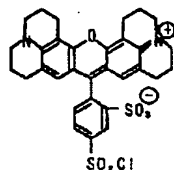
【0032】なお、原料として次式〔8〕，〔9〕に示すようなスルホニクロライドも同様に合成できること \*



(R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、R<sub>2</sub>はアルキル基、



を示す) または



...〔9〕

【0034】また、有機色素を化学結合した金属アルコキシドの金属には、Siの他にTi、Zr、Al、Ta、Sb、Sn、Inなども使用することができる。

【0035】前記のゾル溶液に導電性粒子を添加すれば、帯電防止機能と波長選択吸収との両機能を持つ膜を作製することができる。また、この薄膜の上に酸化ケイ素などの薄膜を形成すれば、低屈折率/高屈折率の積層膜となり、より高度な反射防止機能を持つものが得られる。この積層膜は、反射防止機能、帯電防止機能とを有し、かつ、波長選択吸収機能も有しているため、高コントラストで高性能な表示装置が得られる。

【0036】この溶液を用いた波長選択吸収膜を形成する表示装置の具体例としては、ブラウン管、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネセンス素子などがある。

【0037】

【作用】本発明の表示装置のパネル前面に形成される波長選択吸収膜となるガラス/ゲル複合膜に含有させた前記特定の有機色素は、ガラスの無機骨格中に直接結合しているため、成膜後、非常に強固なものとなっている。このため、膜形成後に表示装置のパネル表面を水やアルコールを含む布で拭いても有機色素が滲み出して色落ちしてしまうことがなく、また、光学特性が変化すると云うこともない。

【0038】また、400～600nmに吸収を有する有機色素のうち、特に、530～580nmに吸収を有する有機色素(キサンテン系発色団を有する、例えば、ローダミンB、ローダミンG、アクリジンレッド)を含

\*を確認した。

【0033】

【化5】

...〔8〕

む波長選択吸収膜は、人間の視感度の最も強い波長の外来光を吸収するため、反射光を低減することができる。

【0039】また、表示装置の発光のサイドバンドを吸収することができるため発光色を鮮明にすることができる。

【0040】ブラウン管の場合を例にその原理を図1により説明する。図1において、1は波長選択吸収膜の透過率、2は青色発光体の発光スペクトル、3は緑色発光体の発光スペクトル、4は赤色発光体の発光スペクトルである。

【0041】本発明の波長選択吸収膜は、図1中斜線で示す領域の光を吸収する。この光の吸収は、赤色および緑色発光体の発光スペクトルのサイドバンドも吸収するために、発光色の色純度を向上させることができる。また、人間の視感度の最も強い波長領域である530～580nmに吸収を持つため、外来光を吸収して表面反射を抑えることができる。

【0042】また、有機色素は、ガラスの無機骨格中に直接結合しているため、含有する有機色素の量を1wt%以上と従来の混合型(0.06～0.1wt%)に比べ格段に増大させることができるので、より高コントラストな表示装置を作製することができる。なお、有機色素の含有量が1～1.5wt%では、光透過率60%以上のものを容易に得ることができる。

【0043】

【実施例】本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

【0044】〔実施例 1〕スルホローダミンBスルホ



11

ン酸ナトリウム塩 1 g を乾燥ピリジン 150 ml に溶解した。この溶液にチオニクロライド 0.5 g を加え、2 時間反応させた。沈殿物を濾過した後、アミノシランカップリング剤  $[H_2NC_3H_6Si(OC_2H_5)_3]$  0.84 g を添加した。2 時間反応させた後、沈殿物を濾過し、ピリジンを減圧除去した。この残渣をエタノールに溶解した後、カラムクロマトグラフィーにより精製して純粋なものとした。

【0045】こうした合成法により、有機色素と反応活性アルコキシ基とを有するアミノシランカップリング剤が結合した化合物を合成することができる。

【0046】上記の化合物をゾルゲル反応により合成した  $SiO_2$  ゾル溶液中加入することにより、 $SiO_2$  無機骨格に有機色素が結合したゾル溶液を得ることができる。

【0047】次に、 $Si(OC_2H_5)_4$  7.5 wt %、 $H_2O$  7.6 wt %、 $C_2H_5OH$  84.8 wt %、 $HNO_3$  0.1 wt % の組成の溶液 20 ml に、上記合成化合物 500 mg を加え、2 時間攪拌した。この溶液をブラウン管フェースプレート面にスピンコートし、次いで 160℃ で 30 分間熱処理し、波長選択吸収膜を形成した。

【0048】この膜の透過率は図 1 に示すように 575 nm に吸収ピークを持つ。また、膜中の有機色素の濃度を吸収スペクトルのモル吸光係数より求めたところ、2.6 wt % であった。また、赤外吸収スペクトルから出発原料の持つキサンテン系発色団の存在を確認した。また、赤外吸収スペクトルにおいて、 $1350\text{ cm}^{-1}$  にスルホンアミド結合に基づく吸収のピークが認められ、結合の生成を示している。 $1000\sim1200\text{ cm}^{-1}$  には、 $SiO_2$  の無機骨格による吸収が強く現われ、 $Si$

12

$O_2$  無機骨格にスルホンアミド結合により有機色素が直接していることが確認された。

【0049】上記の波長選択吸収膜を形成したブラウン管フェースプレート面をエタノールを含ませた布で拭いたが、有機色素のしみ出しは見受けられなかった。また、膜が形成したブラウン管フェースプレートのガラスを切り出し、エタノール中に浸漬し、有機色素の溶出量を従来のものと比較した。図 2 にその結果を示す。本発明膜 6 は有機色素の溶出がほとんど認められないのに対し、従来膜 5 では 24 時間浸漬後には約半分の有機色素が溶出することが分かった。なお、吹き付け塗布、浸漬塗布した場合にも同様な結果が得られた。

【0050】ブラウン管のコントラストの改善効率を評価するため、BCP (Brightness Contrast Performance) 値を測定した。BCP は、反射輝度の低下率を  $\Delta Rf$ 、輝度の低下率を  $\Delta B$  としたとき、 $BCP = \Delta B / \sqrt{\Delta Rf}$  で表される値である。この値が大きいほど改善効率が高く、高コントラストな画像が得られる。

【0051】本実施例で作製したブラウン管の BCP 値は 1.10 であり、本発明の波長選択吸収膜を形成しないブラウン管の BCP 値は 1.04 で、本実施例のブラウン管が高コントラストであることが分かる。

【0052】なお、同様にして化学構造式の異なる有機色素を用いて波長選択吸収膜材料を合成し、これをブラウン管フェースプレート面に塗布、熱処理して膜を形成した場合のコントラストを調べた。結果を表 1～3 に示す。

【0053】

【表 1】

30

表 1

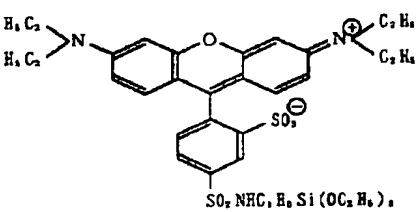
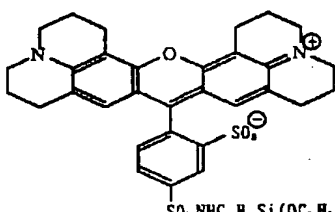
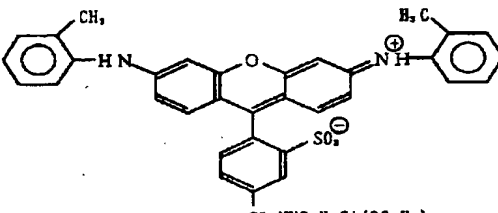
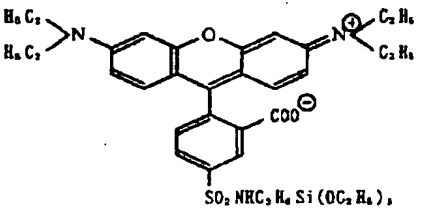
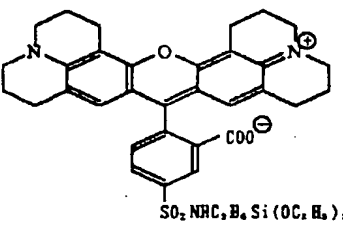
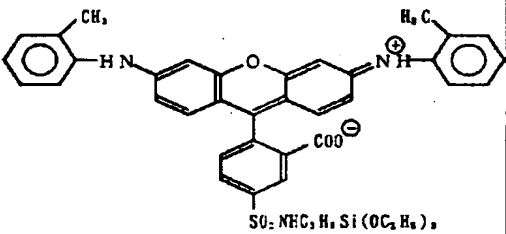
	化 学 構 造 式	コントラスト
1	 <p><math>\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3</math></p>	良 好
2	 <p><math>\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3</math></p>	良 好
3	 <p><math>\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3</math></p>	良 好

表 2

	化 学 構 造 式	コントラスト
4	 <p>SO<sub>2</sub>NRC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></p>	良 好
5	 <p>SO<sub>2</sub>NRC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></p>	良 好
6	 <p>SO<sub>2</sub>NRC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></p>	良 好

【0055】

【表 3】

表 3

	化 学 構 造 式	コントラスト
7		良 好
8		良 好
9		良 好

【0056】〔実施例 2〕実施例1で作製した $\text{SiO}_2$ 無機骨格に有機色素が結合したゾル溶液を、 $\text{SnO}_2$ 超微粒子を7wt%含有した $\text{SiO}_2$ ゾル溶液に配合添加した（配合比は前者1に対し後者5）。これをブラウン管フェースプレート表面にスピンコートし、次いで160℃で30分間熱処理し波長選択吸収膜を形成した。この膜は、 $\text{SnO}_2$ 超微粒子が導電性を有するために帯電防止効果を有し、その表面抵抗は $10^8 \Omega/\square$ のものが得られた。これによって、高コントラストで、かつ、帯電防止機能を持つブラウン管を得ることができた。

【0057】〔実施例 3〕実施例2でブラウン管フェースプレート面に形成した波長選択吸収膜上に $\text{SiO}_2$ ゾル溶液（濃度7.5wt%）をさらにスピンコートし、次いで160℃で30分間熱処理した。このようにして作製したブラウン管の概略図を図3に示す。図中、7は有機色素と $\text{SnO}_2$ とを含有した帯電防止膜（1000Å）、8は $\text{SiO}_2$ 膜（1000Å）である。この積層膜は、 $\text{SiO}_2$ 膜が低屈折率、 $\text{SnO}_2$ 膜が高屈折率であるので、さらに高度な反射防止効果を与えることができる。

【0058】上記積層膜は表面反射率が1.5%で、下層に有機色素を含む帯電防止波長選択吸収層が形成され

ているため、高コントラストで反射帯電防止機能を持つブラウン管を得ることができた。

【0059】〔実施例 4〕 $\text{SnO}_2$ 超微粒子を7wt%含有させた $\text{SiO}_2$ ゾル溶液をブラウン管フェースプレート表面にスピンコートし、次いで実施例1で合成した有機色素結合 $\text{SiO}_2$ ゾル溶液をスピンコートした。これを160℃で30分間熱処理した。これによって、帯電防止機能を有し、高コントラストで反射防止機能を持つ高性能なブラウン管が得られた。

【0060】〔実施例 5〕実施例1の波長選択吸収膜形成用ゾル溶液は、それぞれの有機合成反応の段階でそれぞれの物質を単離し、次の段階の反応に供給することで純粋な化合物を合成することができる。

【0061】しかし、合成反応の簡便さのため、1バッチで全反応を進行させることもできる。この場合、反応生成物中に反応の副生成物を含有するが、次の方法で副生成物を除去し、本発明の波長選択吸収膜を形成することができる。

【0062】1バッチで合成した波長選択吸収膜用ゾル溶液を用いて、ブラウン管フェースプレート面にスピンコートし、次いで、熱処理して膜を形成した。この膜の表面をエタノールをしみ込ませたキムワイプで10回拭

30

40

50

19

った。エタノール、水等に対する溶解度の高い副反応生成物はこれによって除去することができた。

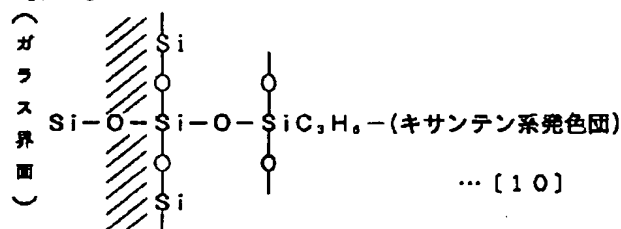
【0063】エタノールで拭いた後は、膜中の有機色素は無機骨格と化学結合を有しているため滲み出しはない。

【0064】〔実施例 6〕実施例1と同様にしてスルホンアミド結合によりキサンテン系発色団を結合させたシリコンアルコキシドを合成し、その100mgをエタノール50mlに溶解した。この溶液をブラウン管フェースプレート面にスピコート(150rpm)し、次いで160℃、30分間熱処理した。

【0065】上記により得られた薄膜は、アルコキシドのアルコキシ基がブラウン管フェースプレートガラスのSi-OH基と反応して、式〔10〕

【0066】

〔化6〕



【0067】のような結合を生成するため、フェースプレート面と緊密に密着した波長選択吸収膜が得られた。これは、該膜の赤外吸収スペクトルによれば、1050cm<sup>-1</sup>にSi-O-Si結合に基づく吸収が認められることから確認された。

【0068】上記により、有機色素を結合した金属アルコキシド溶液そのものを塗布しても本発明の波長選択吸収膜を得ることができる。

【0069】〔実施例 7〕スルホローダミンBスルホン酸ナトリウム塩1gを乾燥ピリジン150mlに溶解した。この溶液にチオニルクロライド0.5gを加え、2時間反応させた。沈殿物を濾過した後、アミノチタンカップリング剤〔H<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>〕0.9gを添加した。2時間反応させた後、沈殿物を濾過し、ピリジンを減圧除去した。この残渣をエタノールに溶解した後、カラムクロマトグラフィーにより精製して純粋なものとした。

【0070】これにより、有機色素と反応活性アルコキシ基とを有するアミノチタンカップリング剤が結合した化合物を合成することができる。

【0071】上記の化合物をゾルゲル反応により合成したSiO<sub>2</sub>ゾル溶液中加入することにより、SiO<sub>2</sub>無機骨格に有機色素が結合したゾル溶液を得ることができる。

【0072】また、上記有機色素を結合した金属アルコキシド溶液そのものを塗布しても本発明の波長選択吸収膜を得ることができる。

20

【0073】〔実施例 8〕本発明の波長選択吸収膜を形成した直流(DC)型プラズマディスプレイを作製した。カラープラズマディスプレイは、表示セルと呼ばれる小さな蛍光放電管が多数並んでおり、それぞれの表示セルの明るさを制御して画像を表示するものである。DC型表示装置は、セルの中で陰極、陽極とも放電空間に露出しており、電圧が加わって放電が生じる。放電によって紫外線が生じセル内の蛍光体を刺激して、蛍光体特有の可視光が放出される。

【0074】図4はプラズマディスプレイの表示セル1個の模式断面図を示す。

【0075】図中、10は波長選択吸収膜、11は前面板、12は蛍光体、13は陰極、14は陽極、15は背面板、16は障壁である。ガラス基板からなる背面板15上に帯状にA1からなる陽極14を蒸着した。次に、障壁16を低融点ガラスを用いて、厚膜印刷法により形成した。

【0076】この障壁16内に三種の蛍光体12を順次厚膜印刷法により形成した。蛍光体材料は、赤が(Y,Ga)BO<sub>3</sub>:Eu、青がBaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu、緑がZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mnである。

【0077】この上にガラス基板からなる前面板11上に帯状に透明電極を形成したものを設置してセルを構成し、Ne+He混合ガスを封入した。

【0078】このようにして、表示セル800×1344個、厚さ8mmの画面サイズ40インチ型プラズマディスプレイを作製した。次いで実施例1で合成した有機色素結合SiO<sub>2</sub>ゾル溶液を用いて波長選択吸収膜10を形成した。この波長選択吸収膜が、発光体のサイドバンドを吸収するため色純度が向上し、かつ、高コントラストなディスプレイを得ることができた。

【0079】〔実施例 9〕本発明の波長選択吸収膜を形成した薄膜エレクトロルミネッセンス素子を作製した。図5aに薄膜エレクトロルミネッセンス素子1個の模式断面図を、また、図5bに薄膜エレクトロルミネッセンス素子の模式平面図を示す。

【0080】図中、25はガラス基板、26はITO透明電極、27は第一絶縁層、28は発光層、29は第二絶縁層、30は上部電極、31は波長選択吸収膜である。

【0081】ガラス基板25上にスパッタリング法によりITO(Indium Tin Oxide)膜を2000Åの厚さに全面に形成し、次いで、ホトリソグラフィにより横方向に帯状に平行配列した透明電極26をエッチング形成した。この上にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる第一絶縁層27を基板温度200℃、Ar/O<sub>2</sub>(90%/10%)の混合ガス雰囲気下、ガス圧7×10<sup>-1</sup>Paで2500Å厚さにスパッタリングした。

【0082】次いで、発光層28として緑色発光体(ZnS:TbF<sub>3</sub>)、赤色発光体(ZnS:SmF<sub>3</sub>)、青

21

色発光体 ( $\text{SrS}:\text{CeF}_3$ ) を電子ビーム蒸着法により形成した。この上に前記第一絶縁層 27 と同様な形成条件で、第二絶縁層 29 である  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜を形成した。

【0083】次いで、Al 被膜からなる上部電極 30 を前記透明電極 26 に対向させて帯状に真空蒸着により形成した。そして、最後に実施例 1 で合成した有機色素結合  $\text{SiO}_2$  ゼル溶液を用いて波長選択吸収膜 31 を形成した。

【0084】こうして作製した薄膜エレクトロルミネッセンス素子は、色純度も向上し、また、表面反射の抑えられた高性能なものが得られた。

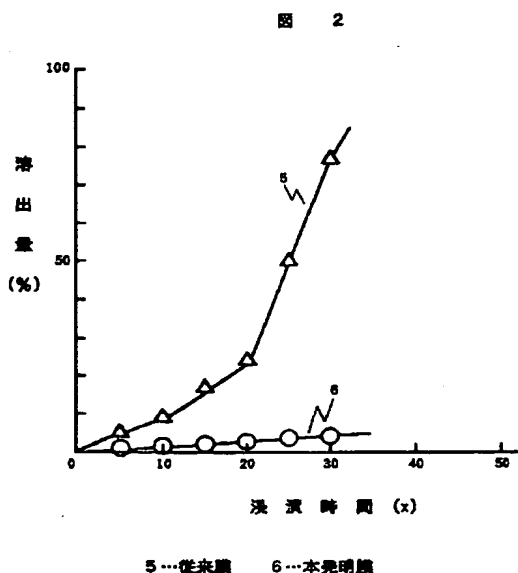
【0085】〔実施例 10〕図 6 に本発明の波長選択吸収膜を形成したマトリクス型カラー液晶ディスプレイ (LCD) の模式断面図を示す。図中、32 はガラス基板、33 は画素電極、34 は液晶層、35 は対向電極、36 はカラーフィルタ、37 は偏光板、38 は波長選択吸収膜、39 は液晶の配向膜である。

【0086】マトリクス型カラー LCD の最表面に実施例 1 で合成した有機色素結合  $\text{SiO}_2$  ゼル溶液を用いて波長選択吸収膜 38 を形成した。回転数 200 rpm でスピコートし、次いで、160℃熱処理した。この LCD は外光が波長選択吸収膜により吸収されて反射が抑えられるため視認性が飛躍的に向上した。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、表示装置の波長選択吸収膜として、波長選択吸収機能を有する有機色素が無機骨格に直結しているため耐久性に優れ、有機色素の滲み出しがなく、しかも高濃度に導入されているので、高コントラストな表示装置を得ることができる。

【図 2】



22

\*【0088】また、波長選択吸収膜に導電性微粒子を導入することにより、帯電防止機能を合わせ持つ高コントラストな表示装置を得ることができる。

【0089】また、上記の波長選択吸収膜の上に低屈折率な酸化ケイ素などの薄膜を形成すると、高コントラストで、反射、帯電防止機能を合わせ持つ表示装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ブラウン管の発光体の発光スペクトルと有機色素結合波長選択吸収膜の透過率を示すグラフである。

【図 2】有機色素結合波長選択吸収膜の溶媒浸漬実験結果を示すグラフである。

【図 3】本発明のブラウン管の一態様の概略図である。

【図 4】プラズマディスプレイの模式断面図である。

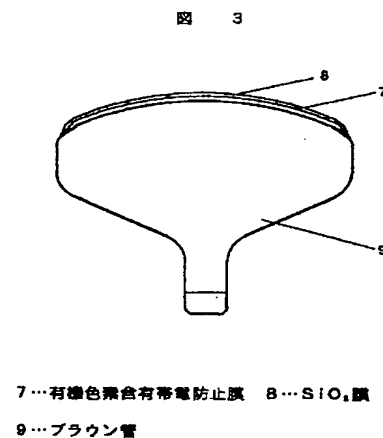
【図 5】薄膜エレクトロルミネッセンス素子の模式図である。

【図 6】マトリクス型カラー液晶の模式断面図である。

【符号の説明】

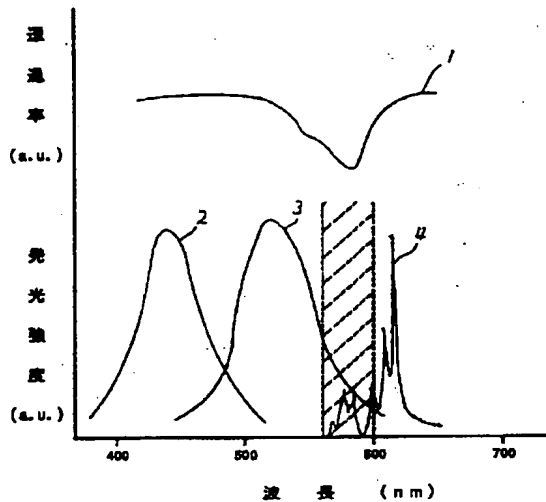
1...波長選択吸収膜の透過率、2...青色発光体のスペクトル、3...緑色発光体のスペクトル、4...赤色発光体のスペクトル、5...従来膜、6...本発明膜、7...有機色素含有帯電防止膜、8... $\text{SiO}_2$ 膜、9...ブラウン管、10, 31, 38...波長選択吸収膜、11...前面板、12...蛍光体、13...陰極、14...陽極、15...背面板、16...障壁、25, 32...ガラス基板、26...ITO 透明電極、27...第一絶縁層、28...発光層、29...第二絶縁層、30...上部電極、33...画素電極、34...液晶層、35...対向電極、36...カラーフィルタ、37...偏光板、39...配向膜。

【図 3】



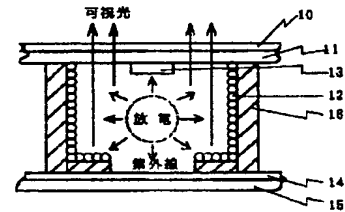
【図 1】

図 1



【図 4】

図 4

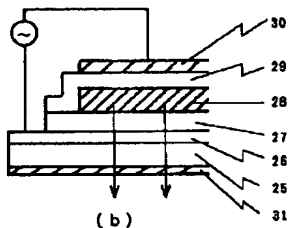


10...波長選択吸収膜 11...前面板 12...発光体  
13...陰極 14...陽極 15...背面板 16...障壁

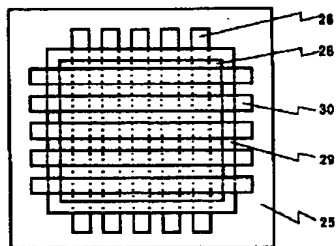
【図 5】

図 5

(a)



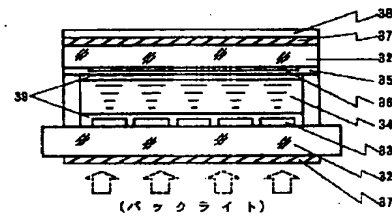
(b)



25...ガラス基板 26...ITO透明電極 27...第一絶縁層  
28...発光層 29...第二絶縁層 30...上部電極  
31...波長選択吸収膜

【図 6】

図 6



32...ガラス基板 33...画素電極 34...液晶層  
35...対向電極 36...カラーフィルタ 37...偏光板  
38...波長選択吸収膜 39...配向膜

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 J 29/88

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 高橋 研  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 西沢 昌紘  
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立  
製作所電子デバイス事業部内